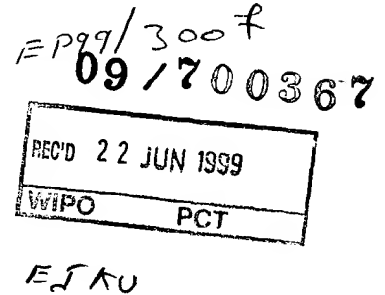


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Bescheinigung



Die Elenac GmbH in Kehl/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Gasphasenwirbelschichtreaktor"

am 15. Mai 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 08 F 2/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. Mai 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 21 955.5

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Keller

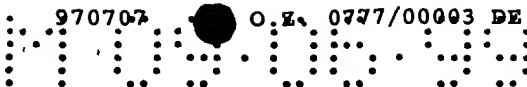
Patentansprüche

1. Gasphasenwirbelschichtreaktor zur Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, umfassend einen Reaktorraum (1) in Form eines vertikalen Rohres, eine an den oberen Teil des Reaktorraumes anschließende Beruhigungszone (2), eine Kreisgasleitung (3), einen Kreisgaskompressor (4) und eine Kühleinrichtung (5), dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum und im unteren Teil des Reaktorraumes selbst entweder überhaupt kein Gasverteilerboden oder nur ein Gasverteilerboden, dessen Gesamtfläche der Gasdurchlaßöffnungen mehr als 20 % der Gesamtfläche dieses Gasverteilerbodens beträgt, vorhanden ist.
2. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum und im unteren Teil des Reaktorraumes selbst kein Gasverteilerboden vorhanden ist.
3. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum oder im unteren Teil des Reaktorraumes selbst ein Gasverteilerboden, dessen Gesamtfläche der Gasdurchlaßöffnungen mehr als 90 % der Gesamtfläche dieses Gasverteilerbodens beträgt, vorhanden ist.
4. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum zur Umformung des Strömungsimpulses des eintretenden Gases Strömungsumformer angebracht sind, die so angeordnet sind, daß eine weitgehend homogene Einleitung der Gasströmung in die Wirbelschicht erzielt wird.

40

45

llh



5. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisleitung in den Reaktorraum zur Umformung des Strömungsimpulses des eintretenden Gases ein grobmaschiges Netz angebracht ist, auf welchem Kugeln in solcher Zahl, Größe und Verteilung fixiert sind, daß eine weitgehend homogene Einleitung der Gasströmung in die Wirbelschicht erzielt wird.
- 10 6. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Innendurchmesser des Reaktorraumes (1) mehr als 0,5 m beträgt.
- 15 7. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verhinderung des Eindringens vom Polymerisatpartikeln in die Kreisgasleitung bei abgeschaltetem Kompressor im Bereich des Übergangs von der Kreisleitung in den unteren Teil des Reaktorraumes eine verschließbare Klappe angebracht ist.
- 20 8. Gasphasenwirbelschichtreaktor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verschließbare Klappe mit gleichmäßig verteilten Löchern mit einem Durchmesser zwischen 1 und 7 mm versehen ist.
- 25 9. Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder zur Copolymerisation von Ethylen mit C_3 - bis C_8 - α -Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co-)polymerisation in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchgeführt wird.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart kondensierter Monomere und/oder kondensierter Kohlenwasserstoffe durchgeführt wird.

35

40

45

Gasphasenwirbelschichtreaktor

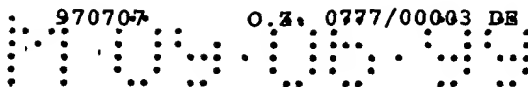
Beschreibung

5

- Die vorliegende Erfindung betrifft einen Gasphasenwirbelschichtreaktor zur Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomerer, umfassend einen Reaktorraum (1) in Form eines vertikalen Rohres, eine an den oberen Teil des Reaktorraumes anschließende
- 10 Beruhigungszone (2), eine Kreisgasleitung (3), einen Kreisgaskompressor (4) und eine Kühleinrichtung (5), dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum und im unteren Teil des Reaktorraumes selbst entweder überhaupt kein Gasverteilerboden oder nur ein
- 15 Gasverteilerboden, dessen Gesamtfläche der Gasdurchlaßöffnungen mehr als 20 % der Gesamtfläche dieses Gasverteilerbodens beträgt, vorhanden ist. Den schematischen Aufbau des Reaktors zeigt Abbildung 1. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder Copolymerisation von Ethylen mit
- 20 C₁- bis C₈- α -Olefinen, welches in einem solchen Reaktor durchgeführt wird.

Gasphasenpolymerisationsverfahren gehören heute zu den bevorzugten Verfahren zur Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomerer, insbesondere zur Polymerisation von Ethylen, gewünschtenfalls in Gegenwart weiterer ungesättigter Monomerer. Dabei gelten Polymerisationsverfahren in Wirbelschichten als besonders wirtschaftlich.

- 30 Gasphasenwirbelschichtreaktoren zur Durchführung solcher Verfahren sind seit langem bekannt. Die heute üblichen Reaktoren weisen dabei viele gemeinsame Strukturmerkmale auf: Sie bestehen unter anderem aus einem Reaktorraum in Form eines vertikalen Rohres, welches im oberen Teil meist eine Erweiterung des Durchmessers
- 35 aufweist. In dieser Beruhigungszone herrscht infolge des größeren Rohrdurchmessers ein geringerer Gasstrom, der zu einer Begrenzung des Austrags des aus kleinteiligem Polymerisat bestehenden Wirbelbetts führt. Weiterhin enthalten diese Reaktoren eine Kreisgasleitung, in welcher Kühlaggregate zur Abführung der Polymerisationswärme, ein Kompressor und gewünschtenfalls weitere
- 40 Elemente wie beispielsweise ein Zyklon zur Entfernung von Polymerisat-Feinstaub angebracht sind. Beispiele solcher Gasphasenwirbelschichtreaktoren wurden beispielsweise in EP-A-0 202 076, EP-A-0 549 252 und EP-A-0 697 421 beschrieben.



Alle bekannten Gasphasenwirbelschichtreaktoren besitzen im unteren Teil des Reaktionsraumes einen Reaktorboden, der den Reaktionsraum von der Kreisgasleitung und den Gasverteilungsraum räumlich abschließt. Aufgabe dieses Reaktorbodens ist es zum einen, 15 ein Zurückfließen der Polymerisatpartikel in das Kreisgasrohr beim Ausschalten des Kompressors zu verhindern. Andererseits ist die allgemeine technische Lehre, daß der Druckverlust, der an diesem Reaktorboden infolge der relativ engen Eintrittsöffnung auftritt, eine gleichmäßige Gasverteilung im Reaktionsraum gewährleistet. Diese Lehrmeinung wird z. B. in US-A-3 298 792 und 10 EP-A-0 697 421 vertreten.

Ein Reaktorboden in der heute üblichen Form, also ein engmaschiges Netz oder eine Metallplatte mit engen Bohrungen unterschiedlicher Geometrie weist jedoch einige Nachteile auf: Sowohl an der 15 Anströmseite des Bodens als auch an der Bodenoberseite kann es immer wieder zu Polymerisatablagerungen, verursacht durch staubförmige Polymerisat- und Katalysatorpartikel, die von der Gasströmung in die Kreisgasleitung mitgerissen werden, kommen. Diese 20 Gefahr besteht besonders bei sogenannter Condensed-Mode-Fahrweise, d.h., wenn im Kreisgas flüssige Monomere vorhanden sind. Neben diesen Ablagerungen, die zu Druckanstieg und letztendes zu einem Abbruch der Polymerisation führen können, verursacht aber auch der Druckverlust im Normalbetrieb zusätzliche Energiekosten, da der Kompressor diesen Druckverlust durch höhere Leistung 25 kompensieren muß.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, einen Gasphasenwirbelschichtreaktor bereitzustellen, der diese Nachteile 30 nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde der eingangs beschriebene Gasphasenwirbelschichtreaktor sowie ein Verfahren zur (Co-)polymerisation in einem solchen Reaktor gefunden.

35

Der erfindungsgemäße Gasphasenwirbelschichtreaktor ist prinzipiell zur Polymerisation verschiedener ethylenisch ungesättigter Monomere geeignet. Zu nennen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und auch 40 höhere α -Olefine; weiterhin kommen z.B. auch Diene wie Butadien und Cyclopentadien und Cycloolefine wie Cyclopenten und Cyclohexen in Betracht. Die ethylenisch ungesättigten Monomere können allein oder in Mischung polymerisiert werden.

45 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Gasphasenwirbelschichtreaktors ist dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den

Reaktorraum und im unteren Teil des Reaktorraumes selbst kein Gasverteilerboden vorhanden ist.

- Weiterhin bevorzugt ist ein Reaktor, bei welchem im Bereich des
- 5 Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum oder im unteren Teil des Reaktionsraumes selbst ein Gasverteilerboden, dessen Gesamtfläche der Gasdurchlaßöffnungen mehr als 50 %, besonders bevorzugt mehr als 90 % der Gesamtfläche dieses Gasverteilerbodens beträgt, vorhanden ist.
- 10
- Für den Fall, daß ganz auf einen Reaktorboden verzichtet wird, aber auch für die anderen Bodenkonstruktionen mit sehr geringem Druckverlust sollten besonders bei großen Reaktordimensionen beim Übergang des Kreisgases aus der Kreisgasleitung in den Reaktions-
- 15 raum zur Umformung des Strömungsimpulses des eintretenden Gases Strömungsumformer angebracht sein. Dies kann durch verschiedene Gasumlenkvorrichtungen wie Leitbleche, Deflektoren, Aufprallbleche oder ähnliches erfolgen, wie sie dem Fachmann geläufig sind.
- 20 Bevorzugt sind Gasphasenwirbelschichtreaktoren, bei denen im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum zur Umformung des Strömungsimpulses des eintretenden Gases Strömungsleitbleche angebracht sind, die so angeordnet sind, daß eine weitgehend homogene Einleitung der Gas-
- 25 strömung in die Wirbelschicht erzielt wird. Der Begriff "Blech" soll hier natürlich nicht das Material der Vorrichtung beschreiben, sondern lediglich deren Form und Funktion; die Art des Materials ist dabei unerheblich, es muß lediglich mit den Polymerisationsbedingungen kompatibel sein.
- 30
- Eine weitere bevorzugte Vorrichtung zur Gasverteilung beim Eintritt in den Reaktionsraum des erfindungsgemäßen Reaktors besteht darin, daß im Bereich des Übertritts des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum zur Umformung des Strömungs-
- 35 impulses des eintretenden Gases ein grobmaschiges Netz angebracht ist, auf welchem Kugeln in solcher Zahl, Größe und Verteilung fixiert sind, daß eine weitgehend homogene Einleitung der Gasströmung in die Wirbelschicht erzielt wird. Das Netz sollte dabei so grobmaschig sein, daß es praktisch keinen Druckverlust be-
- 40 wirkt; Aufgabe dieses Netzes ist es, die Kugeln, die als Ablenkeinrichtungen oder Deflektoren für den Gasstrom fungieren, in der gewünschten Position zu halten. Die Kugeln können gleichmäßig über das Netz verteilt sein. Besonders bei großem Reaktordurchmesser kann es jedoch sinnvoll sein, im Bereich der Reaktorachse,
- 45 also direkt über dem Gaseinfluß in der Mitte des Reaktorschnitt-

tes, eine größere Zahl solcher Kugeln anzuordnen als im Randbereich.

Natürlich können statt der Kugeln auch andere geometrische Körper verwendet werden, Kugeln sind jedoch bevorzugt, da sie eine besonders gleichmäßige und Verwirblungsarme Gasverteilung bewirken.

Die erfindungsgemäßen Gasphasenwirbelschichtreaktoren zeigen ihre vorteilhaften Eigenschaften besonders im industriellen Maßstab.

10 Dabei sind Reaktoren bevorzugt, bei denen der Innendurchmesser des Reaktionsraumes (1) mehr als 0,5 m, besonders bevorzugt mehr als 1 m beträgt. Besonders vorteilhaft sind Reaktoren mit Innendurchmessern zwischen 2 und 8 m.

15 Da die erfindungsgemäßen Reaktoren keinen Reaktorboden besitzen, der ein Zurückfließen vom Polymerisatteilchen in die Kreisgasleitung bei ausgeschaltetem Kompressor verhindern kann, kann es zweckmäßig sein, Maßnahmen zur Verhinderung dieses Zurückfließens zu ergreifen. So kann beispielsweise eine Klappe oder ein Schieber im Bereich der Mündung der Kreisgasleitung in den Reaktionsraum angebracht werden, die bei ausgeschaltetem Kompressor und z. B. auch beim Befüllen des Reaktors vor dem Beginn der Polymerisation geschlossen sein kann, beim Starten des Kompressors jedoch geöffnet wird. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung
25 sieht vor, daß die verschließbare Klappe oder der Schieber mit gleichmäßig verteilten Löchern versehen ist, die vorzugsweise einen Durchmesser zwischen 1 und 7 mm aufweisen. Mit Hilfe dieser Klappe ist ein Aufwirbeln des Schüttgutes bei zunächst geschlossener Klappe möglich.

30

Erfindungsgemäß eignet sich der hier beschriebenen Gasphasenwirbelschichtreaktor besonders zur Durchführung von Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder zur Copolymerisation von Ethylen mit C_3 - bis C_8 - α -Olefinen, wie sie Eingangs genannt sind. Da die
35 Gefahr von Polymerisatablagerungen im Bereich des Reaktorbodens nicht oder nur sehr eingeschränkt besteht, kann auf viele aufwendige Vorsichtsmaßnahmen, wie sie bei der Verwendung herkömmlicher Gasverteilungsböden häufig ergriffen werden, verzichtet werden. So ist beispielsweise der Einbau eines Zyklons zur Feinstaubabtrennung am Reaktionsraumausgang im allgemeinen überflüssig. Auch
40 kann problemlos flüssiges Monomer zudosiert werden, und zwar in größerer Menge, als sonst bei kondensierter Fahrweise üblich ist. Eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart kondensierter Monomerer ist daher besonders vorteilhaft.

45

Beispiel

In einem Wirbelschichtreaktor gemäß Abb. 1 mit einem Reaktions-
rauminnendurchmesser von 0,5 m und einer Reaktionsraumhöhe von
5 3 m wurde im Eingangsbereich des Reaktionsraumes ein Strömungsum-
former angebracht. Ein Gasverteilerboden war nicht vorhanden.

In diesem Reaktor wurde eine Copolymerisation unter folgenden Be-
dingungen durchgeführt:

10

Gaszusammensetzung: 50 % Ethylen
45 % Stickstoff
5 % 1-Buten

Kreisgasgeschwindigkeit: 35 m/s

15 Temperatur: 115°C

Druck: 20 bar

Die Polymerisation wurde kontinuierlich über 60 h durchgeführt.

Nach der Polymerisation wurde der Reaktor geöffnet, es waren kei-
20 nerlei Brocken oder Beläge sichtbar.

25

30

35

40

45

NOV 10 1977

Gasphasenwirbelschichtreaktor

Zusammenfassung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Gasphasenwirbelschicht-
reaktor zur Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere,
umfassend einen Reaktorraum (1) in Form eines vertikalen Rohres,
eine an den oberen Teil des Reaktorraumes anschließende Beruhi-
10 gungszone (2), eine Kreisgasleitung (3), einen Kreisgaskompressor
(4) und eine Kühleinrichtung (5), wobei im Bereich des Übertritts
des Reaktionsgases von der Kreisgasleitung in den Reaktorraum und
im unteren Teil des Reaktorraumes selbst entweder überhaupt kein
Gasverteilerboden oder nur ein Gasverteilerboden, dessen
15 Gesamtfläche der Gasdurchlaßöffnungen mehr als 20 % der
Gesamtfläche dieses Gasverteilerbodens beträgt, vorhanden ist.

20

25

30

35

40

45

